

## FORMATION OF PATTERN

**Publication number:** JP2132448 (A)

**Publication date:** 1990-05-21

**Inventor(s):** ENDO MASATAKA; SASAKO MASARU; UENO ATSUSHI; NOMURA NOBORU

**Applicant(s):** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

**Classification:**

- **international:** *G03F7/38; H01L21/027; G03F7/38; H01L21/02*; (IPC1-7): G03F7/38; H01L21/027

- **European:**

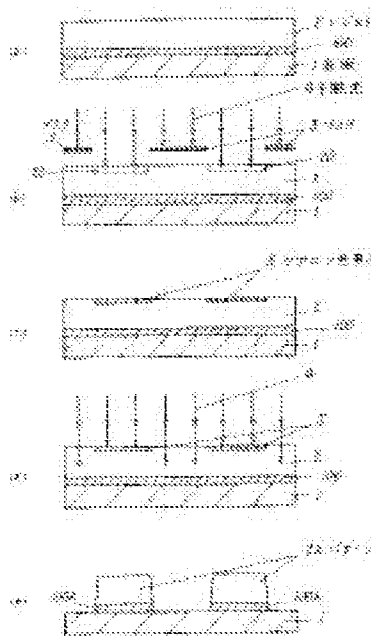
**Application number:** JP19880255168 19881011

**Priority number(s):** JP19880255168 19881011; JP19870256521 19871012

### Abstract of **JP 2132448 (A)**

**PURPOSE:** To prevent a reduction in the thickness of a resist pattern and a dimensional change and to increase the aspect ratio of the pattern by allowing a dyestuff to be adsorbed on the exposed part of a resist or to react with the exposed part to make the exposed part insoluble in a developing soln.

**CONSTITUTION:** A substrate 1 is coated with a positive type resist and the resist is baked to form a resist film 2. This film 2 is exposed with g-rays 4 through a mask 3 to form an exposed region 20 and the substrate 1 is immersed in an aq. soln. of a dyestuff such as cyanine dye to form a dyestuff layer 5. The entire surface of the film 2 is then exposed with g-rays 4 to expose the resist 2 through the layer 5 as a mask and a pattern 2A is formed by development with an alkaline developing soln.; The resist pattern formed on the substrate may be exposed and coated with a dyestuff layer by immersion in an aq. soln. of an alkaline dyestuff compd. contg. a metal to etch the substrate through the dyestuff layer as a mask.



## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-132448

⑪ Int. Cl.<sup>5</sup>G 03 F 7/38  
H 01 L 21/027

識別記号

5 0 1

庁内整理番号

7124-2H

⑬ 公開 平成2年(1990)5月21日

7376-5F H 01 L 21/30 3 6 1 K

審査請求 未請求 請求項の数 14 (全 17 頁)

⑭ 発明の名称 パターン形成方法

⑮ 特 願 昭63-255168

⑯ 出 願 昭63(1988)10月11日

優先権主張

⑰ 昭62(1987)10月12日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭62-256521

⑳ 昭62(1987)10月26日 ㉑ 日本(JP) ㉒ 特願 昭62-269662

㉓ 昭62(1987)10月26日 ㉔ 日本(JP) ㉕ 特願 昭62-269663

㉖ 昭62(1987)11月16日 ㉗ 日本(JP) ㉘ 特願 昭62-288758

㉙ 昭63(1988)7月20日 ㉚ 日本(JP) ㉛ 特願 昭63-179175

⑼ 発 明 者	遠 藤 政 孝	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑼ 発 明 者	笹 子 勝	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑼ 発 明 者	上 野 厚	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑼ 発 明 者	野 村 登	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑱ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝	外 1 名	

2 ページ

## 明 細 書

## 1、発明の名称

パターン形成方法

## 2、特許請求の範囲

- (1) 基板上にポジ型レジストを形成し、エネルギー線により選択的に所望のパターンを前記レジストに露光後、色素を前記レジストの露光部は吸着又は反応させ、前記色素を吸着又は反応させた部分を残すように前記レジストを現像し、前記レジストのパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。
- (2) 基板上にポジ型レジストを形成し、選択的に所望のパターンを露光し、現像によりレジストパターンを形成し、前記レジストパターンを全面露光した後、金属を含んだアルカリ性色素化合物を前記レジストパターン上に形成し、酸素系ガスにより前記レジストパターンをマスクとして基板をエッチングすることを特徴とするパターン形成方法。
- (3) 基板上にレジストを形成する工程と、前記レ

ジスト上に染料を含む膜を形成する工程と、選択的に所望のパターンを前記膜およびレジストに露光する工程と、前記膜を除去するとともに前記レジストを現像して前記露光部のレジストを除去する工程を有してなるパターン形成方法。

(4) 基板上にオニウム塩を含むポジレジストを形成し、前記レジストを選択露光後、前記レジストにアルカリ染料液処理を行い、前記レジストにエネルギー線の全面照射を行った後、アルカリ水溶液にて前記レジストの現像を行い前記レジストの露光部を除去することを特徴とするパターン形成方法。

(5) 色素を液中にて吸着又は反応させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のパターン形成方法。

(6) 色素がシアニン系の色素であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のパターン形成方法。

(7) シアニン系の色素が耐酸素プラズマ性の原子を含有していることを特徴とする特許請求の範囲

第6項記載のパターン形成方法。

(e) 現像を、紫外線又は遠紫外線を全面露光した後アルカリ現像液により行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のパターン形成方法。

(f) 現像を、酸素によるエッチングにより行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のパターン形成方法。

00 耐プラズマ性の原子がシリコン又はスズであることを特徴とする特許請求の範囲第9項に記載のパターン形成方法。

01 金属がSi, Sn, Se, Ti, Te のいずれか又はこれらの混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載のパターン形成方法。

02 金属を含んだアルカリ性色素化合物が、Si原子を含んだ染料溶液より成ることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載のパターン形成方法。

03 選択露光の前又は後に加熱処理を行うことを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載のパターン形成方法。

04 色素又は色素化合物又は染料がアゾ染料、カ

ルボニウム染料、キノニンイミン染料、メチン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、シアニン染料、メロシアニン染料、クマリン染料、アクリジン染料のいずれか、又は、これらの混合であるものより選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のパターン形成方法。

### 3、発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、半導体製造工程等におけるパターン形成方法に関する。

#### 従来の技術

半導体素子の微細化が進むにつれて、リソグラフィ技術もサブミクロン領域のパターンを、形状良く形成することが要求されている。特に、現在のリソグラフィ技術のうちの、フォトリソグラフィ工程でのレジストパターン形成も、その解像度と形状の向上が必要とされている。

レジストパターンの解像度と形状は、主に、露光装置によるところが大きく、現在用いられてい

る、露光装置のうちの縮小投影露光装置(ステッパ)によれば、 $1.0\mu\text{m}$ 以下のパターンを形成することができる。

ところが、たとえば、 $0.5\mu\text{m}$ 付近のパターンを必要とするデバイス(16メガビットDRAMなど)に対しては、現在の装置では十分な対応ができない。

第1図を用いて、従来のパターン形成方法を説明する。疎水性処理を行った半導体等の基板1上にポジレジスト(シブレイ社製MPS 1400-27)を塗布し、90℃2分のホットプレートブリーク後、 $1.2\mu\text{m}$ のレジスト膜2を得た(第7図a)。次に、マスク(レチクル)3および投影レンズ(図示せず)を介して、g線( $436\text{nm}$ )光4により露光を行った。このときのg線光出力の露光装置の開口数(NA)は0.42であった(第7図b)。最後に、アルカリ現像液(シブレイ社製MF319)60秒現像によりパターンを形成した(第7図c)。得られたレジストパターン2Dは、 $0.5\mu\text{m}$ の解像性を有していたものの、未露

光部の膜厚が $1\mu\text{m}$ 以上あり、又、その形状は、三角形に近い不良形状であった。

この原因は、レジスト2の膜厚tが $1\mu\text{m}$ 程度と厚く、かつマスク3とレジスト2の距離dが大きいため、マスクエッジ等から回り込む光4が、本来露光されてはならない領域2aに入り込む。その結果現像されたレジストパターンは、第2図cの破線のように残るべきものがレジストパターン2Dのごときものとなる。

このような、従来の方法による不良の $0.5\mu\text{m}$ のパターンは、これを半導体製造に用いた場合には、歩留まりの低下につながり、苦慮すべき問題であった。

又、フォトリソグラフィは、その光の回折現象により解像限界が $0.5\mu\text{m}$ 付近であり、又、段差の多い複雑な半導体基板上にパターンを精度・形状良く形成することは困難な場合が生じてくる。

第8図を用いて、従来のパターン形成方法における段差部で生じる問題について説明する。 $0.5\mu\text{m}$ の段差のある基板11上にポジレジスト14

7

(MPS1400; シブレイ社)を $1.2\mu\text{m}$ 厚となるように形成する。このとき、段差の影響でレジスト膜厚が大小となる部分が発生する(第8図a)。この後、 $436\text{nm}$ 光3をマスク4を介して選択的に露光した。露光はニコン社NSR1505G4C(NA0.42)により $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーを与えた(第8図b)。MF319アルカリ現像液(シブレイ社)60秒現像によりレジストパターン14Aを形成した(第8図c)。

パターン14Aは所望のパターン寸法である $0.60\mu\text{m}$ から、その寸法が10%以上変動し、又、パターン形状も劣化したパターンであり、後の工程に対して歩留りの低下となった。

このようなパターン不良の原因としては、前述した理由に加え膜厚のむら、露光装置の解像限界が挙げられる。

このような不良をなくするために、平坦化層を形成しこの上にエッチングマスクとしての耐性のすぐれたSi含有レジストを形成する方法が考案されている。しかるにこの方法でも解決は困難で

あり、このことを第9図に示す。 $1.0\mu\text{m}$ の段差の形成されている半導体等の基板1'上に平坦化用材料であるRG-3900B(日立化成製)を塗布し、 $200^\circ\text{C}$ 、30分のオープンベークにより $2.0\mu\text{m}$ の平坦化層7として基板1'を平坦化した(第9図a)。この上層に従来のSi含有レジスト17であるRG-8500P(日立化成製)を塗布し、 $80^\circ\text{C}$ 、20分のプリベークにより $0.6\mu\text{m}$ のレジスト膜17を得た(第9図b)。g線ステッパ(NA0.42)により $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量によりマスク3を介してg線光4にて露光した(第9図c)。つぎに、NMD-3アルカリ現像液(東京応化)60秒浸漬現像により、 $0.6\mu\text{m}$ ライン・アンド・スペースのレジストパターン17Aを得た(第9図d)。

ところが、第9図の方法で得たパターン17Aはその形状がアスペクト比 $60^\circ$ と悪く、又、膜べりが20%生じていた。

このパターン17Aをマスクとして $\text{O}_2$ RIE(リアクティブ・イオン・エッチング)により下

9

層7をエッチングしたが、層7のパターン7Bは上層のパターン17Aの不良がそのまま反映して、20%寸法変動の生じた、又、パターン膜べりが25%生じたパターンとなった(第3図e)。このような不良パターンは、後工程での歩留まり低下と原因となった。

このように、この第9図のみならず、一般にSiを有したレジストは、通常のフォト・ポジレジストに比べて、感度が悪いためスループットの低下につながり、又、パターン形状が悪いため素子の歩留まり低下につながる。このような事態は半導体製造において危惧すべき問題であった。

発明が解決しようとする課題

本発明は、従来方法では達成できない、形状の良い微細レジストパターンを段差上にも形成することを目的とする。

さらに、本発明は、パターンの解像性がレジストの厚みに左右されず、レジスト表面( $0.1\mu\text{m}$ 程度)の露光で決まる方法を提供することを目的とする。

10

また、本発明は、マスクとレジスト間の距離が実質0となるコンタクトマスクをレジスト上に形成する方法を提供することを目的とする。

そして、本発明は、ドライエッチングの際のエッチング耐性のすぐれたレジストパターンを形成することを目的とする。

また、本発明は、マスクエッチからレジストに入り込む余分な光が少なくできる方法を提供する。

課題を解決するための手段

本発明は、ポジ型レジストにパターン露光を行った後、色素をレジストの露光部に吸着又は反応させ、この吸着又は反応させた部分を残すようにレジストを現像してレジストパターンを形成することにより、形状の良い微細パターンを形成する方法である。

また、本発明は、ポジ型レジストパターンを形成し、このパターンを全面露光後、金属を含んだアルカリ性色素化合物を形成する方法を提供するものである。

さらに、本発明は、ポジレジスト上に染料を含

む膜を形成し、パターン露光を行ってレジストパターンを形成する方法を提供する。

なお、ポジレジストとしてオニウム塩を含むものを用いてもよい。

#### 作 用

本発明者らはまず次のことに着目した。

一般に、色素は、レジストの露光部に形成されるナフトキノンジアジドの光反応生成物であるインデンカルボン酸に選択的に反応又は吸着する。これは、色素がアルカリ性である場合には、酸・アルカリの中和反応、又、色素が中性・酸性の場合には、分子同志の会合による一種の錯体を形成する吸着が起こっていると考えられる。

又、特に、シアニン系色素は、紫外領域の光を吸収する特性があり、たとえば、 $0.1\mu\text{m}$  のシアニン色素の層があれば、これは完全に下層に対するマスクとして働き光を遮さない。又、同時に、露光部のインデンカルボン酸とシアニン色素の結合により、露光部が現像液に不溶化する。

以上のことから、特に、シアニン色素吸着後、

全面露光（紫外線）を行えば、シアニン色素が吸着していない当初のパターン未露光部のみが光反応を生ずることになり、現像液に溶解して、当初の露光部であるシアニン色素の吸着したパターンが形成されることになる。

もちろん、シアニン色素以外の一般の色素も大小の差はあっても前記のようなシアニン色素と同等の特徴を有しており、同様の効果を生じる。他の色素としての一例は、メロシアニン色素、オキソノール色素、アクリジン色素、クマリン色素、アゾ色素、キノリン色素、ニトロ色素、ニトロソ色素、アジ色素、カルボニウム色素、キノンイミン色素などが挙げられる。又、色素がシリコン、スズなどの耐酸素プラズマ性を有する原子を有している場合には、色素が反応又は、吸着後、酸素プラズマによるドライエッチングを行うことにより、色素が未吸着の未露光部がエッチング（ドライ現像）され、当初の露光部である色素の吸着又は反応したパターンが形成されることになる。

本発明の一つの方法は、以上の方法を提供する。

この方法では、レジストへのパターン露光の際、着色されるレジスト表面のみが露光されればよい。ため、露光強度は弱くてよいとともにレジストの厚みは露光条件に影響しない。すなわち、本発明の方法では $0.1\mu\text{m}$  程度のレジスト表面のみの露光でレジストパターンの解像性が決まり、極めて薄いレジストへの露光と同様となってパターンの解像性は向上する。そして、着色の層は、全面露光の際レジスト上に直接コンタクトしたマスクとして働き、レジストとマスクの距離が0となって光の回り込み（光の回折）をなくすることができ、正確な露光が可能となる。又、色素の層は $\text{O}_2$  ドライエッチングの際のエッチングマスクとなり、形状の良いレジストパターンが形成される。

本発明のうち、最初のパターン露光は、紫外光であるg線（ $436\text{nm}$ ）やi線（ $365\text{nm}$ ）光以外に、エキシマレーザ光（ $248\text{nm}$ や $193\text{nm}$ 、 $308\text{nm}$ ）、イオン線、電子線、X線によっても良い。先にも述べたように、本発明のパターン解像性が最初のパターン露光により決まるの

で、短波長、高NAの光が有利であることは言うまでもない。なお、この最初のパターン露光はレジストの表面のみを反応させれば良いが、パターンの解像性や色素層の光マスク性を考慮して $0.5\mu\text{m}$  以下のレジストへの浸透性が望ましい。

色素の露光部への反応又は吸着方法としては、水中に色素を溶解させ、その溶液中に基板を浸漬する方法が最も容易であるが、他に気体中からの色素を反応又は吸着させる方法も考えられる。もちろんこれらの方法に限定されるものではない。全面露光については、色素が吸光性を示す紫外線であればいずれでも良く、g線やi線であっても良い。又、ドライ現像（ $\text{O}_2$  ドライエッチ）によるパターン形成の場合には、色素層が $\text{O}_2$  に対して耐エッチング性が要求されるので、色素固形分中にSiやSnがその重量比で約1%以上含まれていることが望ましい。

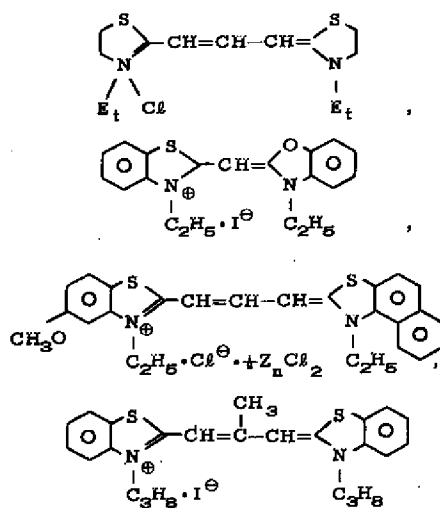
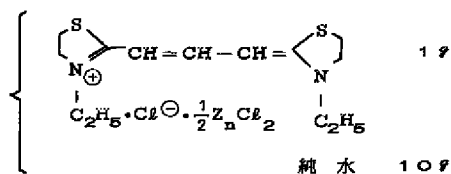
#### 実施例

##### （実施例1）

第4図を用いて、本発明のパターン形成方法の

一実施例について説明する。

疎水性処理を行った半導体等の基板 1 上にポジレジスト（シブレイ社製 MP 1400-27）を塗布し、90℃、2 分のホットプレートベーク後、1.2μm のレジスト膜 2 を得た（第 1 図 a）。基板 1 表面には絶縁膜又は導電膜 100 が形成されていることが多い。次に、マスク 3 を介して、g 線（436nm）光 4 より半導体集積回路パターンの露光を行った。20 は露光された領域である。このとき g 線光出力の露光装置の NA は 0.42 であった。なお、露光エネルギーは従来の  $\frac{1}{5}$  の 40 mJ/cm<sup>2</sup> であった（第 1 図 b）。露光したレジストを形成している基板 1 を以下の組成から成るシアニン色素水溶液に 60 秒間浸漬した。



#### （実施例 2）

第 2 図を用いて、本発明のパターン形成方法の一実施例について説明する。なお、第 2 図において、膜 100 は省略している。

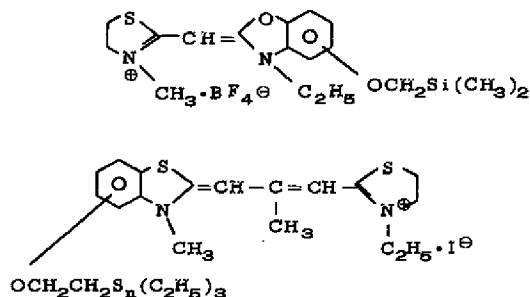
疎水性処理を行った半導体等の基板 1 上にポジ

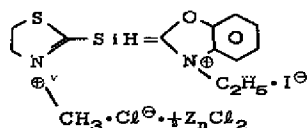
浸漬後、露光部にシアニン色素の層 5 が 0.3μm の厚さで吸着していた（第 1 図 c）。次に、g 線光 4 より 160 mJ/cm<sup>2</sup> のエネルギーにて全面露光を行い層 5 をマスクとしてレジスト 2 の露光を行った（第 1 図 d）。最後に、アルカリ水溶液（シブレイ社製 MF 319）60 秒現像により層 5 の形成されていないレジスト膜 2 の部分を除去し、反転したレジストパターン 2 A を形成した（第 1 図 e）。パターン 2 A は、全く膜減りのない、アスペクト比が 88° の良好な 0.5μm パターンであった。このパターン 2 A をマスクとしてたとえば下の膜 100 を選択エッチングして膜 100 のパターン 100 A が形成される。

なお、シアニン色素は本実施例に限らず、又、その水溶液濃度についても任意であり、数値程度で十分マスクとしての働きをする。シアニン色素として、同類のメロシアニン色素を用いても良く、同様の良好な結果が得られる。

シアニン系色素の他の例として、たとえば以下の様な化合物が挙げられる。

レジスト（シブレイ社製 MP 1400-27）を塗布し、90℃ 2 分のホットプレートベーク後、1.2μm のレジスト膜 2 を形成した（第 2 図 a）。次に、マスク 3 を介して、g 線（436nm）光 4 より露光を行って露光部 20 を形成した。このとき、g 線光出力の露光装置の NA は 0.42 であった。なお、露光エネルギーは従来の  $\frac{1}{5}$  の 40 mJ/cm<sup>2</sup> であった（第 2 図 b）。この後、以下の如きシアニン系色素層 5' を水溶液浸漬により露光部 20 に形成した（第 2 図 c）。





これらのいずれの色素を用いても良い。もちろん、これらに限定されることはない。

この後、この金属原子を含んだシアニン色素層をマスクとして $O_2$  プラズマ6によりレジストをエッチングし(第2図d)、形状の良い切り立ったパターン2B(0.5 $\mu$ m ライン・アンド・スペース)を得た(第2図e)。

次に、平坦化材料と着色層を組み合わせた実施例を述べる。この方法には、金属を有したアルカリ性色素化合物を用いて、 $O_2$  系ガスによる耐エッチング性を向上し、この化合物を用いたパターンをマスクとして下層をエッチングする。

本発明の方法に用いる金属を有したアルカリ性色素化合物は、ポジレジストの露光により発生するインデンカルボン酸と選択的に反応、アルカリの

子やイオンを活性化させるためと考えられる。

このようにレジストの露光部に吸着・反応した本発明のパターン形成材料は、そのSi原子の働きにより、 $O_2$  RIE耐性が向上することから、これを二層構造レジストのマスクとして用いることができ、 $O_2$  RIEによって、従来では解決できない形状・精度の良いパターンを形成することができる。

なお本発明に係る染料中のSi原子の固型含有量は、 $O_2$  RIE耐性を考慮して、5%以上であることが望ましい。又、染料としては、たとえば、アゾ染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、シアニン染料、クマリン染料、アクリジン染料など又はこれらの混合体が挙げられるが、これらに限定されない。

なお、Si原子は染料分子中に含まれていても良く、又は、 $Si(OH)_4$ 、 $Si(CH_3)_3$ などのSiを含んだ分子の形で染料と混合していても良い。シロキサン、シラノール、シラン、シル

中和結合、配位が生じ、パターン上に色素化合物を形成することができる。形成の方法としては、たとえば金属を有したアルカリ性色素化合物を水溶液として、レジストと接触(塗布、浸漬、スプレー、メネスカスなど)により行われる。

このように、本発明では色素化合物の形成により膜べりがなく、エッチングマスクとして良好な形状を有するレジストパターンを形成でき、したがってこれを用いて所望の高精度なエッチングが可能となる。

なお、ここで本発明に係る色素化合物として、Si原子を含んだ染料溶液は、露光部のインデンカルボン酸やラジカル、イオン等と選択的に吸着・反応することを、本発明者らは見出した。これは、染料中の不飽和結合やイオン、不対電子などがレジストの露光部に生成した前記酸やラジカル、イオン等と結合や錯体を生成したためであると考えられる。

このような現象は、特に染料中にSi原子が存在するときに顕著であり、Siが染料分子中の電

セスシロキサンなどの樹脂又はその誘導体樹脂として染料と混合していても良い。

溶液中の溶媒は、水、エチルセルソルブアセテート、アセトン、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられ、染料を溶解させるものであれば特に限定はない。

本発明に係る染料は、その吸着・反応させる方法として、液中への浸漬法、気化してから蒸着させる方法などが考えられる。

本発明における染料を含む膜は紫外光を吸収する性質を有していることから、マスクエッチからの光の散乱光を吸収し、レジストに入射することを防ぎ、結局、露光強度の強いマスク開口部を通じた光のみがレジストに入射することになり、パターン形状は向上することになる。

もちろん、マスク開口部からの光の一定割合分は膜に吸収されるために、露光エネルギーは膜の透過率によってある割合だけ増大する。

膜の透過率については0%より大であれば、原理的に有効であるが、マスクエッチ部の散乱光防

止とマスク開口部からの露光エネルギー量を考慮すれば、80%以下であることが望ましい。

膜の成分については、紫外域特に露光域での透過率を下げる働きをする染料であれば何れでも良く、たとえばアゾ染料、カルボニウム染料、キノニン染料、メチン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、シアニン染料、メロシアニン染料、クマリン染料、アクリジン染料、などの染料を含んでおれば良く、膜にするためのバインダーとしては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、プルラン、ポリスチレンスルホン酸などの水溶性樹脂、又は、ノボラック樹脂、ポリスチレン樹脂などの樹脂が挙げられる。もちろん、これらの染料・樹脂はそれぞれを混合して用いても良い。溶媒としては、水、エチルセルソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられる。

膜の透過率は、前記膜を構成する染料、樹脂・溶媒の割合を変えることにより任意に制御できる。

なお、本発明のパターン形成方法において、膜

が非水溶媒である場合には、場合に応じて、レジストと混合しないように、中間層として水溶性膜を形成しておいてもよい。

#### (実施例3)

この実施例はレジストパターン形成後、金属を有したアルカリ性色素化合物をレジストパターン上に形成し、下地を $O_2$ 系ガスでエッチングする方法であり第3図に示す。

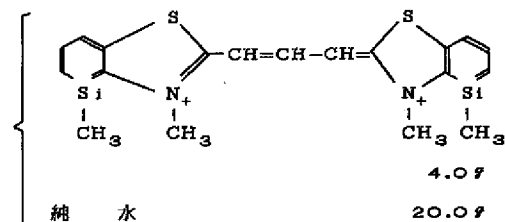
1.0 $\mu m$ の段差の半導体S1基板1'上に平坦化材料であるRG-3900B(日立化成)を塗布し、200℃、30分のオープンベークにより2.0 $\mu m$ の平坦化層7として基板1'を平坦化した。なお、基板1'上には第3図のごとく導電又は絶縁膜が形成されている場合が多いが、第3図では省略している(第3図a)。この上層に一般的なポジ型フォトリソレジストであるMPS-1400-17(シブレイ)を塗布し85℃、25分のプリベークにより0.5 $\mu m$ のレジスト膜8を得た(第3図b)。この後、q線ステッパ(NA0.42)により、200mJ/cm<sup>2</sup>の露光量によりマスク3を介し

て露光4した(第3図c)。つぎに、MF-319アルカリ現像液(シブレイ)により60秒浸漬現像を行い、0.5 $\mu m$ ライン・アンド・スペースのパターン8Aを得た(第3図d)。このパターン8A上にXe-Hgランプによる紫外光9による全面露光(100mJ/cm<sup>2</sup>; at 436nm)を行った(第3図e)。

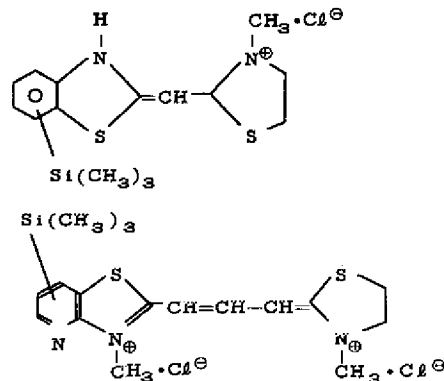
そして、以下の組成より成る本発明のパターン形成方法に係る金属を有するアルカリ性色素化合物水溶液中に、前記基板を10秒間浸漬し、0.3 $\mu m$ のアルカリ性色素層10をパターン8A上に形成した(第3図f)。この色素層10を有したパターン8Aはその形状がアスペクト比89°と良好であり、膜減りは全く見られなかった。このパターン8Aをマスクとして $O_2$ RIEにより下層7をエッチングし、得られたパターン7Aは上層の良好なパターン8Aがそのまま反映された寸法変動、膜減りのない良好な0.5 $\mu m$ ライン・アンド・スペースであった(第3図g)。

本発明のパターン形成方法に係る金属を含む色

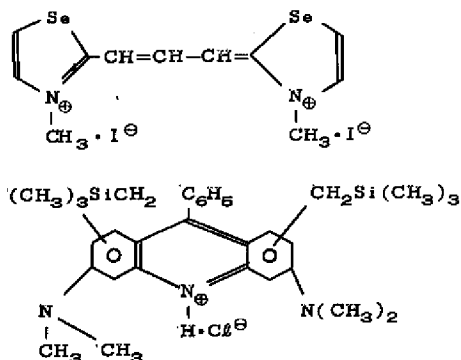
#### 色素化合物水溶液の組成



なお、本発明に係る色素化合物としてたとえば以下の如き例を挙げられ、これらを用いた場合にも同様の良好な結果が得られる。もちろん、これらに限定されるものではない。







なお、ポジ型レジスト8への露光は、X線、EB、紫外線（g線、i線を含む）、遠紫外線、エキシマレーザ光（ $308\text{nm}$ 又は $193\text{nm}$ ）などによって行われ、その後の全面露光も同様のものにより行われる。

#### （実施例4）

この実施例も、金属を有したアルカリ性系化合物を用いたものであり、第4図とともに説明する。

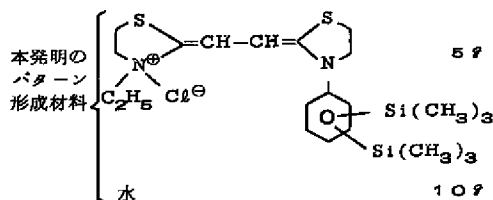
$0.5\mu\text{m}$ の段差のある半導体等の基板上11上

に平坦化材料であるRG-3900B（日立化成製）を塗布し $200^\circ\text{C}$ 、30分のオープンベークを行って $2.0\mu\text{m}$ の膜7を得た。RG-3900Bの膜7により基板の段差部は完全に平坦化された（第4図a）。なお、この基板11上にも絶縁又は導電膜等が形成されていることが多い。

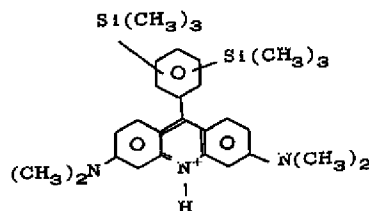
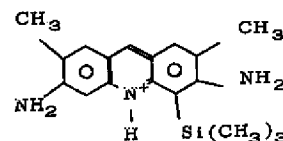
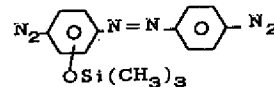
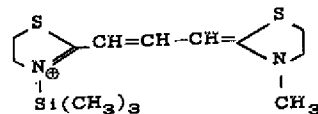
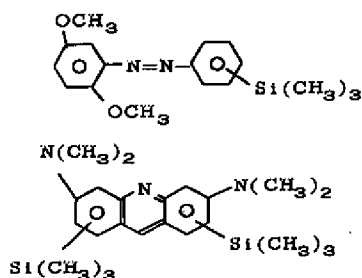
つぎに、ポジレジスト8（MPS1400、シプレイ社）を $0.5\mu\text{m}$ 厚となるように形成した（第4図b）。この後、 $436\text{nm}$ 光4をマスク3を介して選択的に露光して露光領域20を形成した。

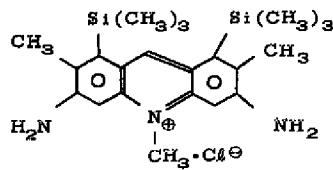
露光はニコン社NSR1505G4C（NA0.42）により $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーを与えた（第4図c）。この露光したレジスト8を担持した基板11を以下の組成の本発明のパターン形成材料中に5分間浸漬し、露光部に、本発明のパターン形成材料の層12を吸着させた（第4図d）。 $\text{O}_2$ RIEにより、本発明のパターン形成材料の層12をマスクとして、下層のRG-3900Bの層7を異方性エッチングした（第4図e）。本発明のパターン形成材料の層12は、下層7をエッチ

グするのに十分な $\text{O}_2$ RIE耐性があり、 $90^\circ$ の切り立った $0.55\mu\text{m}$ のパターン7A'が得られた。



なお、本実施例以外にもたとえば、つぎのような本発明のパターン形成材料中の染料の例が挙げられる。もちろん、これらに限定されるものではない。





なお、これらの化合物中の金属原子をSi, Se, Ti, Te, Snなどと任意に換えて用いても良い。

本発明に用いる金属としては、下地基板をO<sub>2</sub>エッチングする際に耐性のあるものならば制限はなく、Si, Sn, Te, Se, Tiなどが挙げられ、耐エッチング性を考慮して色素化合物中の重置比で5%以上が望ましいが、エッチングの条件などによればこの限りではない。

本発明に用いる色素化合物としては、たとえば、シアニン色素、メロシアン色素、クマリン色素、アクリジン色素、アゾ色素などが挙げられ、前記カルボン酸と反応を良く行うためにアルカリ性の大きいアミンやピリジニウムなどの塩を有することが好ましいがこの限りではなく、色素中の塩の

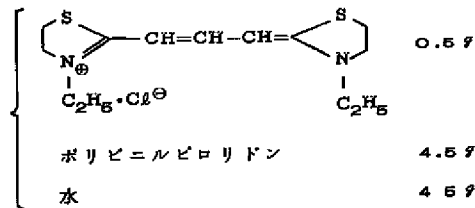
働き等やその他の要因によりアルカリ性になればよい。

#### (実施例5)

この例はレジスト上に染料を含む膜を形成し、しかるのち露光、レジストパターン形成を行う方法であり、第5図とともに説明する。

この方法によれば、適度の透過率の染料を含む膜が、マスクエッチからの回折光を吸収し、回折光によるレジストパターンの像ぼけを回避し、切り立った高アスペクト比のパターンを形成することができる。

半導体等の基板1上にポジレジスト2(シブレイ社MP1400)を1.2μm厚となるように形成する(第5図a)。つぎに、以下の組成から成る本発明に係る染料を含む膜13を0.3μm厚となるように形成する(第5図b)。



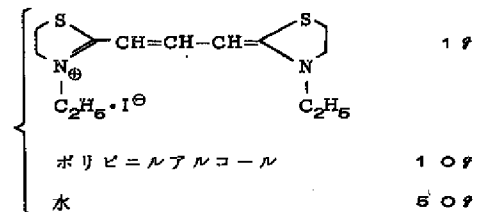
この膜13の透過率は436nmにおいて30%であった。この後、所望のマスク3を用い、ニコン社製NSR1505G4C(NA0.42)なる縮小投影露光装置によりα線(436nm)光4を露光する。このときの露光エネルギーは300mJ/cm<sup>2</sup>であった(第5図c)。最後に、アルカリ現像液(シブレイ社MF319)により60秒の浸漬現像で前記膜13を除去すると同時に、レジスト2を現像して露光部を選択的に除去しパターン2Cを形成した(第5図d)。

得られたパターン2Cは、アスペクト比89°、膜ベリ0%の良好な0.55μmのライン・アンド・スペースであった。

なお、本発明に係る染料を含む膜13の材料と

して、本実施例以外に以下の如き例が挙げられる。もちろん、これらに限定されるものではない。

アクリジニエロー	0.3g
ブルラン	2g
水	1.8g
クマリン	0.5g
エチルセルソルブアセテート	2.5g
アクリジンオレンジ	0.5g
ポリスチレンスルホン酸	5g
水	2.5g



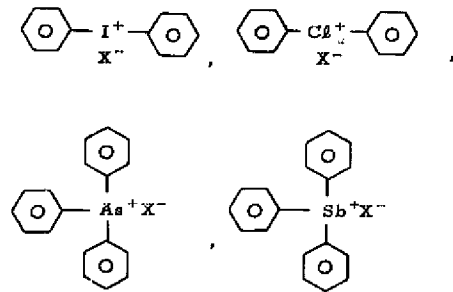
次に、さらに別の実施例を述べる。

本発明において、オニウム塩を含むポジレジストを用いることもできる。露光時に、オニウム塩

とポジレジスト中の感光体であるジアゾナフトキノンエステルの両方から酸が多量に発生する。ゆえに、露光部はより容易にアルカリ性の染料により染色されて紫外光を遮断するために後の全面照射のマスクとなる。このアルカリ染色したマスクにより全面照射後のアルカリ水溶液現像では、結局、全面照射の際、光が照射されなかったアルカリ染色部のパターンが残存するというネガ型のパターンが形成されることになる。なお、もちろんこのようなオニウム塩の作用による酸の発生がなくとも、通常のジアゾナフトキノン化合物を含むポジレジストからの酸の発生だけでもこのような良好なパターン形成は可能であり有用である。

このようなパターンは上部のアルカリ染料によりおおわれて現像液に不溶化していることから、膜ベリがなく、又、コンタクト露光と同様の原理となるために、回折光の影響を受けず高コントラストのパターンとなる。

オニウム塩としては、



(Xは $\text{SbF}_6$ ,  $\text{AsF}_6$  ハロゲン原子など)などが挙げられるが、これらに限定されることはない。なお、これらのオニウム塩は光によりHXなる酸を発生するが、この酸の発生を促進するために露光の前又は後に加熱(100~200℃程度)を行っても良い。

アルカリ性染料としては、一般にアゾ系、カルボニウム染料、クマリン系、アクリジン系、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン系、メロニウム系、キノリン系、ニトロ染料、ニトロソ染料又はこれらの混合物などが挙げられるが、このような全面照射光をさえぎる紫外光や遠紫外光を

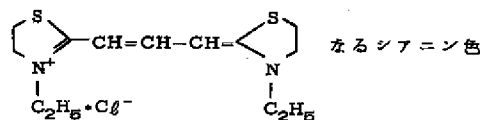
吸収するような染料であれば特に限定はない。

アルカリ染料液処理の方法としては、液中にウェハをディップしたり、液をバドル状にウェハ上にもり上げたりスプレーしたりすることが考えられ。

(実施例e)

第6図を用いて、本発明のパターン形成方法を説明する。半導体等の基板1上に $\text{O}-\text{I}^+-\text{O}$ なるオニウム塩を重量比で10%含有させたMP1400

なるポジレジスト15を1.0 $\mu\text{m}$ 厚形成した(第6図a)。つぎに、マスク3を介してNAO.42のg線ステッパにより1000mJ/cm<sup>2</sup>の露光4を行って露光領域20を形成した(第6図b)。つぎに、



素20%水溶液16をバドル状に液もりし、2分間静止した(第6図c)。染色された露光部15A/

をマスクとして、紫外線による全面照射を行い(第6図d)、アルカリ現像液MF319による60秒バドル現像にてパターン15Aを形成した(第6図e)。得られたパターン15Aは、膜減り、寸法変動のない、アスペクト比88°の0.6 $\mu\text{m}$ ライン・アンド・スペースパターンであった。

発明の効果

以上のように、本発明は、レジストへ露色部を形成し、これを用いてレジストを選択露光する又はドライエッチングマスクとする方法により、膜減り、寸法変動のない、かつアスペクト比の高い微細なレジストパターンの形成が可能となり、超高密度で微細パターンからなる半導体集積回路の実現が可能となる。

本発明は、基板上にポジ型レジストを形成し、エネルギー線により所望のパターンを露光後、色素を露光部に吸着又は反応させ、この吸着又は反応した部分を残すように現像する方法である。又は色素を含んだ膜をレジスト上に形成しても良く、又は、ポジ型レジスト中にオニウム塩を含んでい

ても良い。

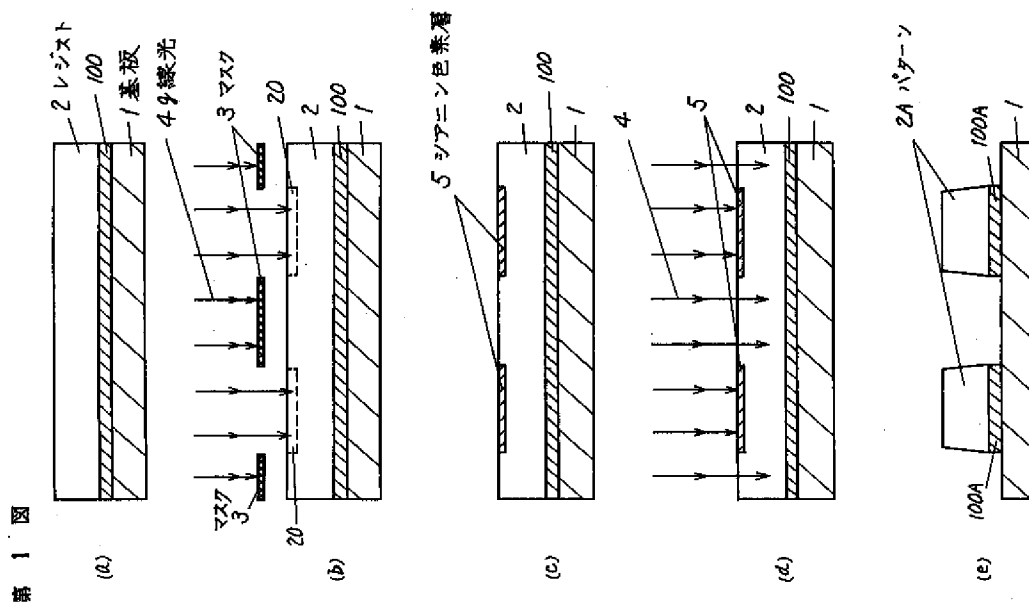
これらの方法によれば、段差基板上、又は、平坦基板上にかかわらず形状の良いパターンが湿式又は乾式現像により得られる。なお、オニウム塩を含んだポジ型レジストは、その露光部がより色素を吸着、又は、反応しやすく有効である。

#### 4、図面の簡単な説明

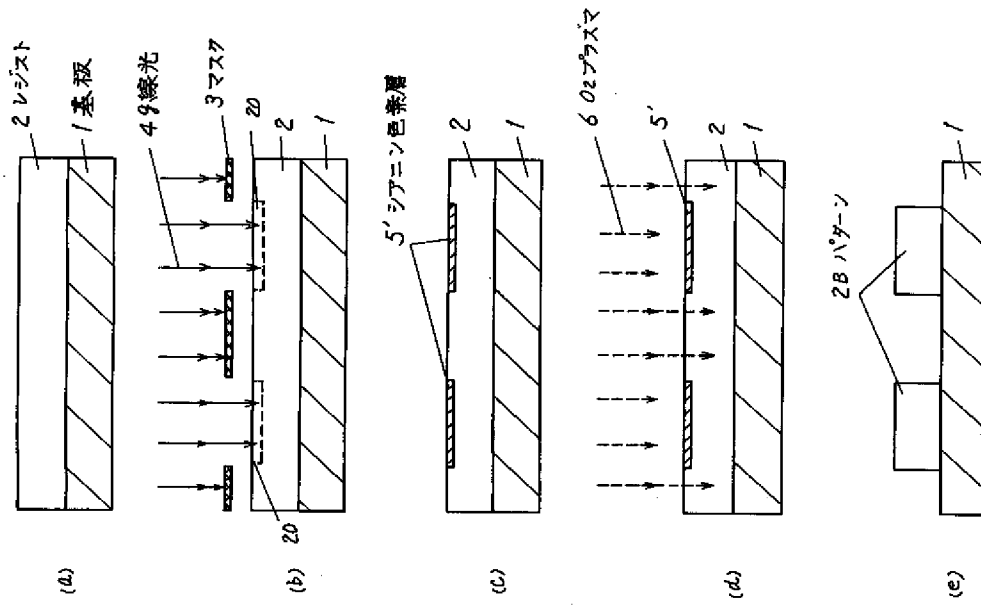
第1図～第6図はそれぞれ本発明の実施例のレジストパターン形成工程図、第7図～第9図は従来のレジストパターン形成工程図である。

1……基板、2……レジスト、3……マスク、4……g線光、5……シアニン色素層、20……露光部、2A……レジストパターン。

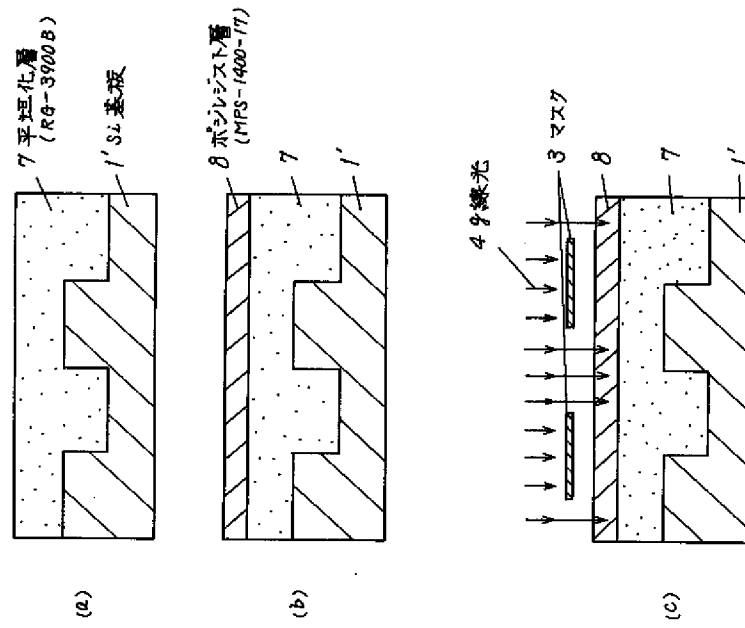
代理人の氏名 弁理士 栗 野 重 幸 ほか1名

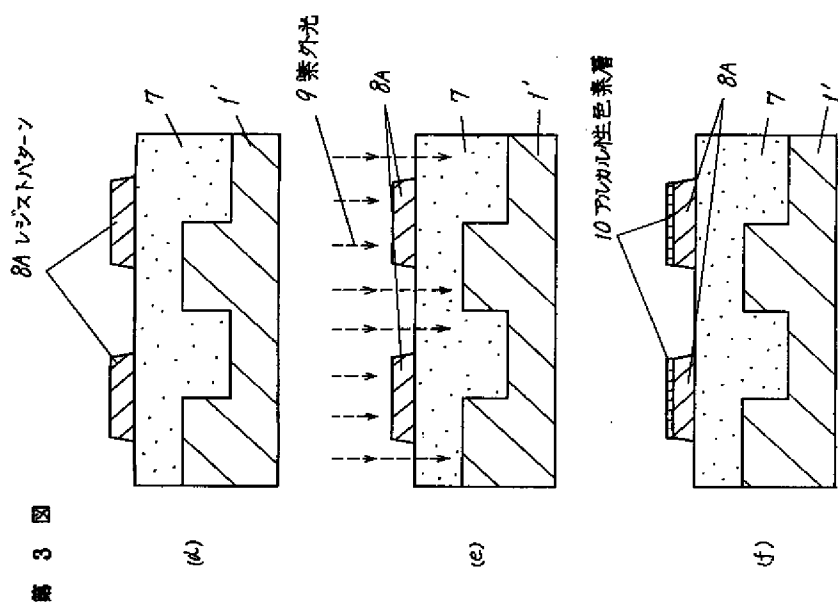


第 2 図

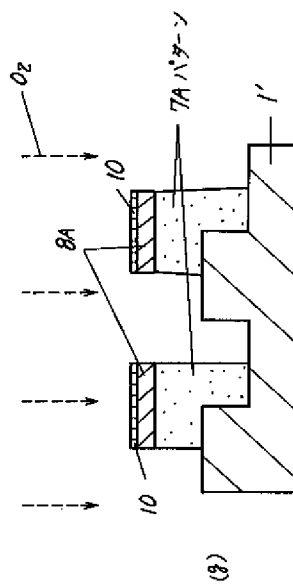


第 3 図



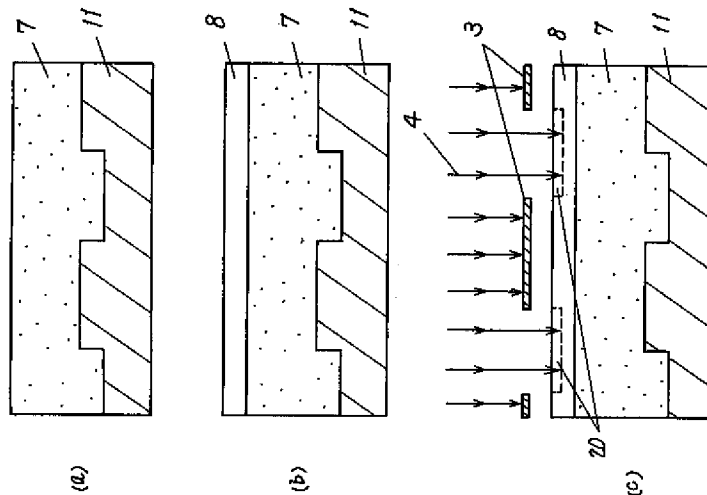


第 3 図



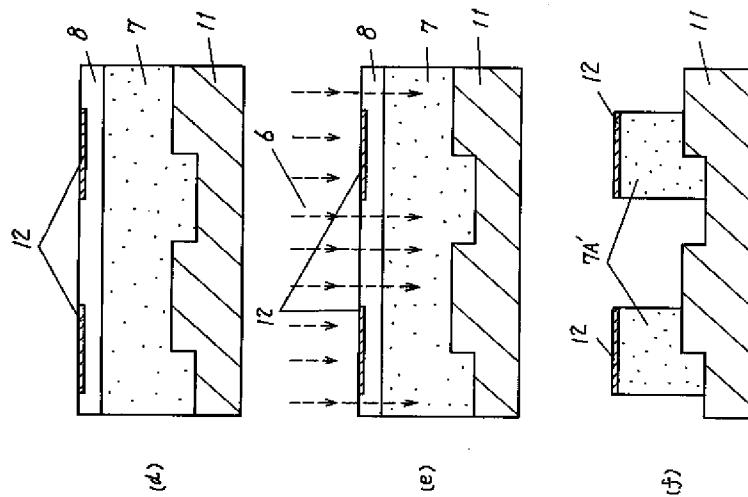
3...マスク  
4...436nm光  
7...平坦層(RG-3900B)  
8...ボジレジスト(MPS1400)  
11...基板

第4図

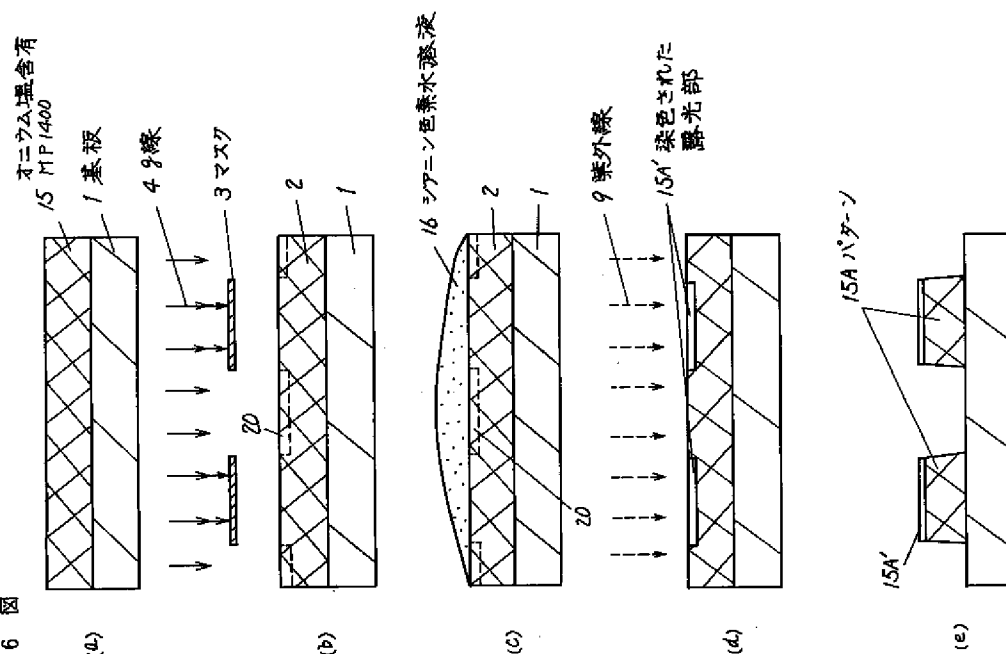


2A...パターン  
6...0.2μmプラズマ  
12...パターン形成材料の層

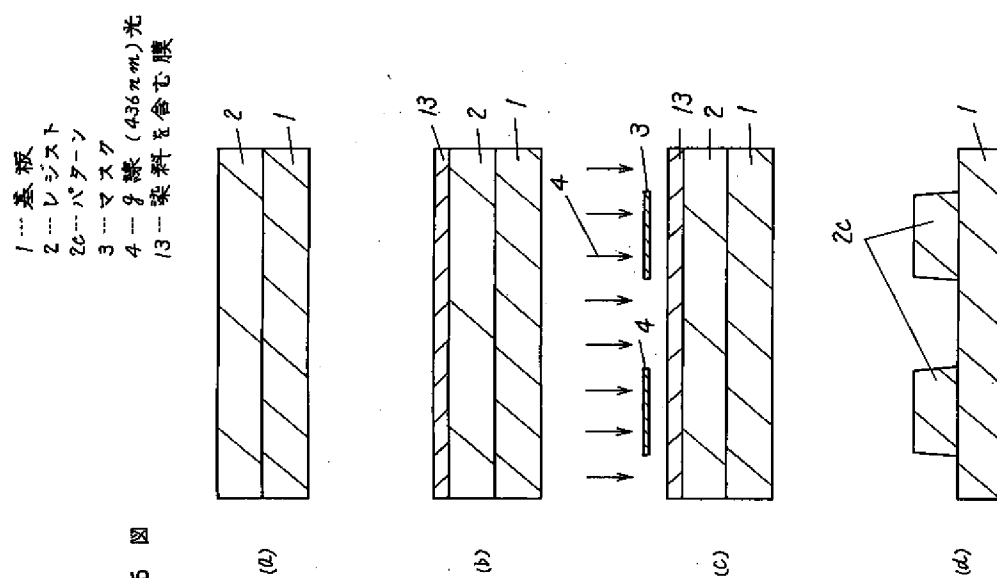
第4図



第 6 図

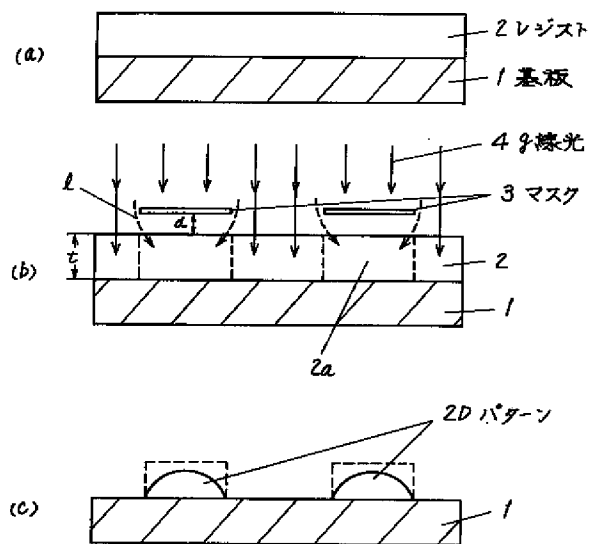


第 5 図

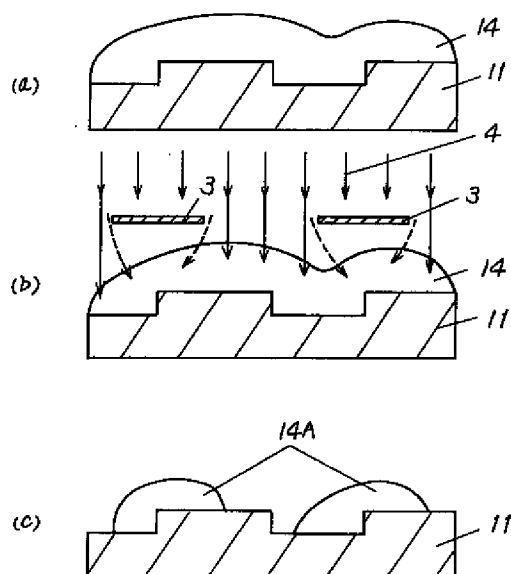




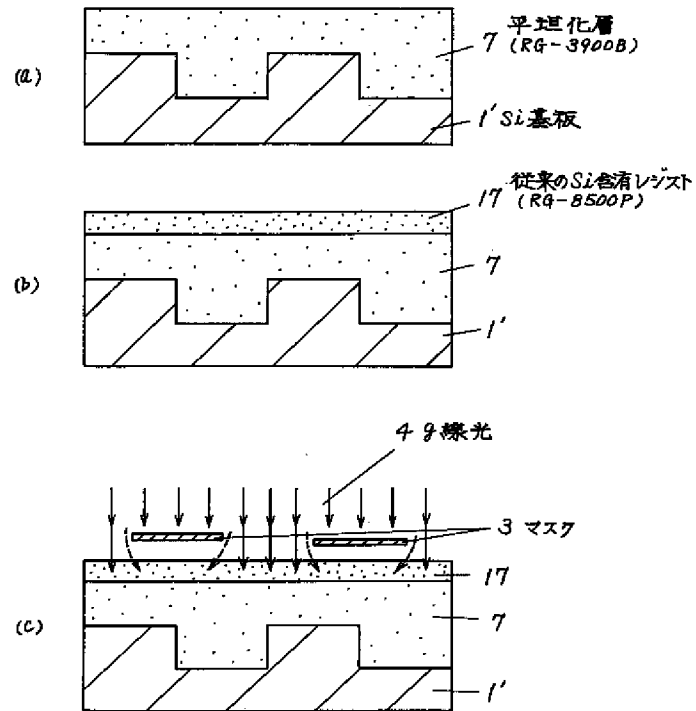
第 7 図



第 8 図



第 9 図



第 9 図

